Messungen der Dielektrizitätskonstanten wässriger Elektrolytlösungen mittels einer Hochfrequenzbrücke.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde

genehmigt
von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von
ERICH FISCHER
aus Allenstein

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1935
Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Druck: Doktordruck — Graphisches Institut Paul Funk,
Berlin SW 68, Friedrichstr. 231.

175

Referenten: Professor Dr. Wehnelt
Professor Dr. v. Laue

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 5

II. Prinzipielles und Kritisches zur Hochfrequenzbrücke . . 7

III. Die Apparatur 11

1. Sender und Empfänger 11

2. Die Meßbrücke 12

IV. Die Ausführung der Messungen 16

V. Fehlerquellen 19

VI. Genauigkeitsbetrachtungen 20

VII. Meßergebnisse und Vergleich mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie 21

VIII. Diskussion 30

IX. Zusammenfassung 33

Literaturverzeichnis 35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550815_0071

I. Einleitung.

Die älteren Untersuchungen über die DK (Dielektrizitätskonstante) wässriger Elektrolytlösungen ergaben meist einen Abfall der DK der Lösung gegenüber Wasser. Zwar stimmten die Messungen bezüglich der Größe dieser Änderung nicht überein; aber auf Grund theoretischer Überlegungen hielt man wenigstens die Richtung dieser Änderung für gesichert. Man nahm nämlich an, daß durch die elektrostatischen Felder der Ionen ein Teil der Wasserdipole schon ausgerichtet ist, so daß für ein makroskopisches Feld diese Sättigungsbezirke „Löcher" im Dielektrikum darstellen und daher einen Abfall der DK verursachen. Theoretische Berechnungen in diesem Sinne führten Blüh (6), Walden (7), Sack (4) durch. Sie ergaben bei kleinen Elektrolytkonzentrationen einen linearen Abfall der DK; der Proportionalitätsfaktor wurde nur größenordnungsmäßig angegeben, da man die Größe der Sättigungsbezirke nur angenähert abschätzen konnte. Diese Überlegungen erschienen qualitativ durch die Messungen von Sommer (3), Lattey (8), Walden unnd Mitarbeiter (7), Sack (4), Skancke und Schreiner (5), Fürth (10) etwa bestätigt, obwohl gegen einige dieser Arbeiten bereits starke Bedenken in experimenteller Hinsicht bestanden und quantitativ die Ergebnisse der verschiedenen Autoren sich kraß widersprachen.

Eine andere Aussicht eröffnete jedoch 1928 die neue Theorie starker Elektrolyte von Debye und Falkenhagen (1)[1]. Diese berücksichtigte nur die gegenseitigen elektrostatischen Kräfte der Ionen aufeinander und berechnete damit eine Dispersion der Leitfähigkeit und eine frequenzabhängige Erhöhung der DK von Elektrolytlösungen. Bezüglich der Leitfähigkeit wurden die Ergebnisse dieser Theorie bald durch mehrere Untersuchungen bestätigt[2]. In einer von diesen (A. Deubner (11)) wurde bereits 1930 auf Grund einer Nebenbeobachtung qualitativ festgestellt, daß $CuSO_4$-Lösung gegenüber gleichleitender NaCl-Lösung eine DK-Erhöhung zeigt, wie es die Debye-Falkenhagensche Theorie fordert. Quantitative Untersuchungen, die eine DK-Erhöhung und einen Frequenzeffekt gemäß dieser Theorie ergaben, brachte erstmalig die Arbeit von M. Wien (12), die von Wenk (13) und Dobenecker (14) fortgesetzt wurde. Die experimentellen Schwierigkeiten, die die verschiedene Leitfähigkeit der Lösungen mit sich bringt und die wohl für die Widersprüche

[1]) Dargestellt in Falkenhagen, Elektrolyte, Verl. Hirzel, Leipzig, 1932.
[2]) Siehe Falkenhagen, S. 216 ff.

bei den älteren Untersuchungen verantwortlich sind, wurden in dieser Arbeit dadurch umgangen, daß man nur Relativmessungen ausführte, d. h. man verglich stets gleichleitende Lösungen miteinander und setzte für NaCl als Bezugslösung den theoretischen Effekt an, da dieser im Vergleich zu demjenigen bei den anderen benutzten Salzen ziemlich klein sein soll. Ebenfalls Relativmessungen führten dann Henninger (15) und Stips (16) aus und erhielten auch Erhöhungen der DK im Sinne der Debye-Falkenhagenschen Theorie.

Die DK-Effekte relativ zu NaCl dürften durch die genannten Arbeiten einwandfrei festgestellt sein, da die Fehlermöglichkeiten bei Relativmessungen nicht so groß sind, während bei den älteren Absolutmessungen die experimentellen Schwierigkeiten wohl noch nicht überwunden sind. Die neueren Messungen wurden jedoch sämtlich bei hohen Frequenzen ($\lambda < 30$ m) ausgeführt. Es steht also eine Bestätigung der Theorie von Debye und Falkenhagen bei längeren Wellen ($\lambda > 30$ m) noch aus. Gerade eine Untersuchung in diesem Gebiet müßte eine endgültige Klärung bringen. Denn es bleibt noch die Möglichkeit offen, daß beide angeführten theoretischen Erwägungen gültig sind, daß vielleicht erst bei längeren Wellen der Sättigungseffekt eintritt und sich dem Debye-Falkenhageneffekt überlagert. In diesem Falle wären einige der früheren Ergebnisse aufrecht zu erhalten. Es ist dabei an die bereits genannten Untersuchungen von Sack ($\lambda = 150$ m), Skancke und Schreiner ($\lambda = 345$ m) und die neueren von Graffunder und Weber (17) ($\lambda = 456$ m) und Orthmann (18) und seinen Schülern G. Fischer (19) und Schaffeld (20) ($\lambda = 1500$ m) gedacht. Vor allem die zuletzt genannten Autoren nehmen auf Grund ihrer Messungen an, daß beide Effekte zusammenwirken. Es war daher der vorliegenden Arbeit als Aufgabe gestellt, in einem weiten Frequenzgebiet den DK-Effekt an Lösungen starker Elektrolyte zu untersuchen. Es wurde trotz der damit verbundenen großen experimentellen Schwierigkeiten daran festgehalten, den DK-Unterschied absolut gegen Wasser zu messen, da bei den Relativmessungen vielleicht ein geringer Erniedrigungseffekt entgehen würde, der bei der Vergleichslösung bereits vorhanden sein könnte. Die neueren Absolutmessungen von Plötze (21) und Jezewski und Kamecki (22) sind ebenfalls bei kurzen Wellen ausgeführt, und die Wellenlänge ($\lambda = 60$ cm bzw. $\lambda = 60$ m) wurde nicht variiert. Plötze stellte bei der großen Fehlergrenze von 0.6 % keine Änderung der DK von Lösungen bis 0.002 n gegen Wasser fest; bei Jezewski und Kamecki entsprachen die Messungen an den meisten Salzen der Debye-Falkenhagenschen Theorie; jedoch traten gerade an den bei Relativmessungen als Vergleichslösungen benutzten 1—1wertigen Salzen Abweichungen auf. Es ist also durch Absolutmessungen bisher noch keine Klarheit geschaffen.

Für die Aufgabe, einwandfreie Absolutmessungen der DK von schwach leitenden Flüssigkeiten in einem weiten Frequenzgebiet vorzunehmen, erschien eine Hochfrequenzbrücke am meisten geeignet, obwohl nach den bisherigen Erfahrungen und sich widersprechenden Ergebnissen große experimentelle Schwierigkeiten zu erwarten waren. Doch konnten die verborgenen Fehlerquellen durch systematisches Variieren aller Größen entdeckt und beseitigt werden, so daß die Messungen eine Entscheidung über den DK-Effekt an Elektrolytlösungen und seine theoretische Deutung bringen dürften.

II. Prinzipielles und Kritisches zur Hochfrequenzbrücke.

Die Wechselstrombrücke, die sich zur Messung von Kapazitäten und damit zur Bestimmung der DK von Isolatoren bewährt hatte, versuchte zuerst Nernst (2) 1894/97 durch Anwendung hochfrequenter Schwingungen auch zur Messung der DK von schwach leitenden Flüssigkeiten und Elektrolytlösungen brauchbar zu machen. Doch reichten damals die experimentellen Mittel (Benutzung von gedämpften Schwingungen) nicht hin, um einwandfreie Resultate zu erzielen. Nernst gab daher seine Ergebnisse nur unter Vorbehalt bekannt. Erst die Möglichkeit, ungedämpfte Schwingungen mittels der Elektronenröhre zu erzeugen, konnte einen Fortschritt bringen. Abgesehen von dem ersten Versuch von A. Sommer (3), der keine sicheren Ergebnisse zeigte, ist die Brückenmethode in den Arbeiten von Sack (4) und Skancke und Schreiner (5) zur DKMessung an wässrigen Elektrolytlösungen angewandt worden. Die Resultate der beiden Untersuchungen widersprechen einander, indem sie verschieden starke DK-Erniedrigungen der Elektrolytlösungen ergeben. Die experimentellen Schwierigkeiten sind sehr groß und offenbar bisher nicht überwunden, und daraufhin ist an der Brauchbarkeit der Brückenmethode gezweifelt worden (vgl. Bemerkungen bei Jezewski und Kamecki). Deshalb seien vor der Mitteilung neuer Meßergebnisse ein paar prinzipielle und kritische Bemerkungen zur Methode vorausgeschickt.

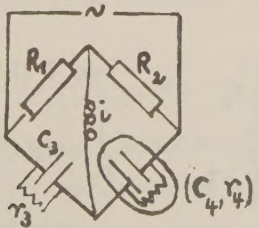

Fig. 1

Um in einer Brückenanordnung die Kapazität eines mit Elektrolytlösung gefüllten Kondensators und damit die DK der Lösung zu messen, faßt man den Elektrolytkondensator als einen Kondensator mit parallel geschaltetem Widerstand auf (C_4, r_4 in Fig. 1) und vergleicht ihn mit einer entsprechenden Kombination (C_3, r_3) im gegenüberliegenden Brückenzweig.

Sind R_1, R_2 zwei gleichgroße Ohmsche Widerstände oder Kapazitäten, so sind die Bedingungen für die Stromlosigkeit im Indikatorzweig i:

$$r_3 = r_4 \text{ und } C_3 = C_4.$$

Bei dieser idealisierten Anordnung ist die Kapazitätseinstellung von der Größe der Widerstände unabhängig. Es könnte also, wenn C_3 konstant bleibt, die Kapazitätsänderung des Elektrolytkondensators bei Füllung mit verschiedenen Lösungen gemessen werden, indem man etwa einen parallel geschalteten Kondensator variiert und die verschiedene Leitfähigkeit der Lösungen durch entsprechende Veränderung des variablen Widerstandes r_3 ausgleicht.

Nun hat aber ein Widerstand, der einem Kondensator parallel gelegt ist, stets eine gewisse Selbstinduktion, während man einen Elektrolytkondensator als Kondensator mit fast selbstinduktionslosem Parallelwiderstand ansprechen kann. Die Selbstinduktion von r_3 bewirkt eine scheinbare Verkleinerung von C_3, die von der Größe des Parallel-Widerstandes r_3 abhängig ist und daher bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der DK von Elektrolyten die Ergebnisse systematisch fälschen kann. Es sind nämlich die reziproken Widerstandsoperatoren für die Verzweigungen 4 (Fig. 2)

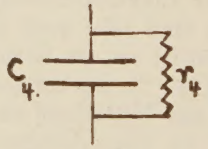

Fig. 2

$$\frac{1}{R_4} = i\omega C_4 + \frac{1}{r_4}$$

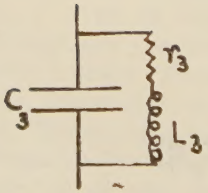

Fig. 3

und 3 (Fig. 3)

$$\frac{1}{R_3} = i\omega C_3 + \frac{1}{r_3 + i\omega L_3}$$

$$\cong i\omega \left(C_3 - \frac{L_3}{r_3^2} \right) + \frac{1}{r_3}$$

mit Berücksichtigung von $\omega^2 L_3^2 \ll r_3^2$ (ω Kreisfrequenz). Das Glied $-\frac{L_3}{r_3^2}$, das die Kapazitätseinstellung fehlerhaft beeinflußt, wächst mit abnehmendem Widerstand, also mit zunehmender Konzentration der Elektrolytlösung. Man muß also erstens die Selbstinduktion der Verzweigung so klein wie möglich halten, und zweitens ist man auf die Untersuchung von Lösungen unterhalb einer bestimmten Konzentration beschränkt. Bei der unten angegebenen Anordnung waren lange Zuführungen zum Parallelwiderstand vermieden ($L_3 \cong 20$ cm), so daß der Fehlereinfluß, der quadratisch mit der Konzentration geht, bei 0.005 n-Lösungen (hierbei $r_3 = 650\ \Omega$, $C_3 = 45$ cm) nur auf 1 Promille sich belief. Bemerkenswert ist, daß der Fehler praktisch unabhängig von der Frequenz ist, da bei den angegebenen Werten von L_3 und r_3 die Vernachlässigung $\omega^2 L_3^2 \ll r_3^2$ selbst bei sehr hohen Frequenzen ($\lambda = 1$ m) noch erlaubt ist.

Eine scheinbare Erniedrigung der Kapazitäten gibt auch eine in Reihe geschaltete Selbstinduktion, die man für die Zuleitungen zum Kondensator ansetzen muß. Diese wäre konstant bei einem verlustfreien Kondensator, so daß sie bei der Messung der DK isolierender Flüssigkeiten nicht schaden würde. Bei Elektrolytlösungen, bei denen man mit einem Kondensator mit verschieden großen Parallelwiderständen rechnen muß, ist wiederum die scheinbare Änderung von der Größe des Widerstandes, also von der Elektrolytkonzentration abhängig. Es ist nämlich der Widerstandsoperator für die Verzweigung von Fig. 4.

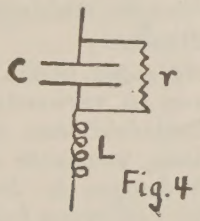

Fig. 4

$$R = \frac{1}{i\omega C + \frac{1}{r}} + i\omega L \ .$$

Das gibt mit der bereits oben benutzten Vernachlässigung $\omega^2 L^2 \ll r^2$

$$\frac{1}{R} \approx \frac{i\omega C}{1 - \omega^2 LC} - \frac{i\omega L}{r^2 (1 - \omega^2 LC)^2} + \frac{1}{r} \quad \frac{1}{(1 - \omega^2 LC)^2}$$

Wenn wir zunächst $\omega^2 LC \ll 1$ annehmen, so ist die scheinbare Kapazitätsänderung $-\frac{L}{r^2}$ von derselben Art wie bei parallel geschalteter Selbstinduktion. Da dieser Einfluß sowohl im Brückenzweig 3 als auch im Zweig 4 besteht, ist nur die Differenz der Selbst-

induktionen der Zuleitungen in der Form $\frac{L_3 - L_4}{r^2}$ ($r_3 \cong r_4 = r$) als Fehler wirksam. Es ist also wiederum notwendig, die Zuleitungen so kurz wie möglich zu wählen und nicht zu konzentrierte Lösungen zu untersuchen. Für die Differenz der Selbstinduktionen kann man für eine gegebene Anordnung nur einen ungefähren Höchstwert angeben. Bei $L_3 - L_4 = 40$ cm kann der Fehler bei 0.005 n-Lösung auf etwa 2 Promille ansteigen. Der Faktor $\frac{1}{1 - \omega^2 LC}$ bei C gibt bei hohen Frequenzen ($\lambda < 60$ m) eine scheinbare Vergrößerung von C, die aber von r unabhängig ist (solange noch $\omega^2 L^2 << r^2$), also die Messung von Elektrolytlösungen in der Brücke prinzipiell nicht unmöglich macht.

Ein erheblicher Fehlereinfluß auf die Resultate kann eintreten, wenn die Brückenzweige 1 und 2 (Fig. 1) wie in der Arbeit von Skancke und Schreiner (5) aus Ohmschen Widerständen bestehen, die praktisch stets große Selbstinduktionen besitzen (L_1 und L_2). Es läßt sich zeigen (siehe Skancke und Schreiner), daß der Fehler wieder $\frac{L_1 - L_2}{r^2}$ beträgt (r = Widerstand des Elektrolytkondensators). Die Differenz $L_1 - L_2$ ist allgemein von viel höherem Betrag als in den vorher betrachteten Fällen, und die Kurven von Skancke und Schreiner zeigen je nach dem Verhältnis von L_1 und L_2 schon bei geringen Konzentrationen ein quadratisches Ansteigen oder Abfallen. Durch Anbringen eines Drahtbügels haben die Autoren das Verhältnis so geändert, daß die Kurven geradlinig wurden. Da jedoch nach der neueren Elektrolyttheorie eine nicht lineare Abhängigkeit erwartet wird, ist dieses Verfahren nicht statthaft.

Es wurde in der vorliegenden Arbeit vorgezogen, in den Brückenzweigen 1 und 2 verlustfreie Kondensatoren zu verwenden. Denn bei diesen können auch die geringen Selbstinduktionen der Zuleitungen nicht schaden, da sie nur eine kleine konstante Änderung der Kapazitäten und keine Phasenverschiebungen in den beiden Brückenzweigen bewirken. Der prinzipiellen Forderung folgend, Zuleitungen auf das geringste Maß zu beschränken, wurde bei der vorliegenden Untersuchung vermieden, dem Elektrolytkondensator zum Zwecke der Ablesung der DK-Änderung eigens einen Meßkondensator parallel zu schalten; sondern es wurde der Elektrolytkondensator zugleich als Meßkondensator ausgebildet dadurch, daß der Abstand der Platten durch eine Mikrometereinrichtung verändert werden konnte. Damit entsprach die Anordnung weitgehend der idealisierten in Fig. 1 mit Kapazitäten C_1 und C_2 in den Zweigen 1 und 2 (an Stelle von R_1, R_2 in Fig. 1). Dadurch war prinzipiell die Möglichkeit gegeben, die DK von Elektrolytlösungen bis zu 0.005 n mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

III. Die Apparatur.

1. Sender und Empfänger.

Die Hochfrequenz ($\nu = 10^6 - 10^7$) in der Brückenanordnung wurde geliefert von einem Röhrensender (Valvo-Röhre L 413), der induktiv mit der Brücke gekoppelt war. Sie wurde durch eine Hörfrequenz von 500 Hz moduliert, indem man an die Anode eine 500-periodige Wechselspannung legte. Die Schaltung des Senders zeigt Fig. 5. Die verfügbare 200 Volt 500 ~ Wechselspannung des Insti-

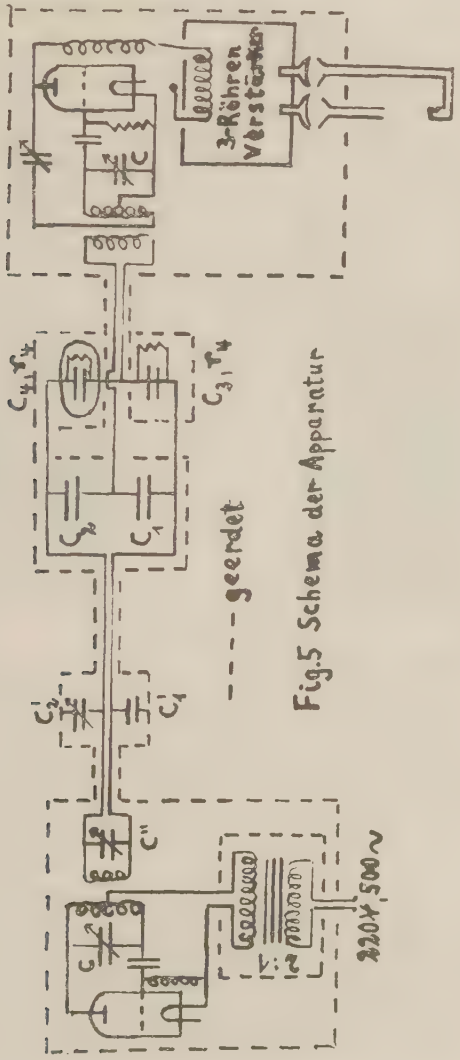

Fig. 5 Schema der Apparatur

tuts setzte ein Transformator auf 110 Volt herab. Die Leistung des Senders betrug etwa 2 Watt; sie genügte vollauf, um bei genügender Verstärkung im Empfänger ein scharfes Minimum bei der Brückeneinstellung zu geben, und verursachte andererseits keine Erwärmung der Elektrolytlösung selbst bei längerem Betrieb. Die Wellenlänge variierte man durch den Drehkondensator C und durch Einsetzen verschiedener Spulen. Die ganze Senderanordnung befand sich in einem geerdeten Blechkasten, in welchem der Transformator noch durch einen besonderen Blechkasten gegen die übrigen Teile und vor allem gegen die Ankopplung zur Brücke abgeschirmt war.

Als Anzeiger für den Hochfrequenzstrom im Indikatorzweig der Brücke diente ein Audion-Empfänger mit kapazitiver Rückkopplung, der induktiv mit diesem Brückenzweig gekoppelt war. Durch Verändern des Drehkondensators C und Einsetzen verschiedener Spulen wurde der Empfänger auf die Hochfrequenz abgestimmt. Die Niederfrequenz (500 ~), mit der der Anodenstrom schwankte, wurde über einen 3-Röhrenverstärker einem Telefon zugeführt, so daß hier das Verschwinden des Hochfrequenzstromes im Indikatorzweig durch das Verschwinden des 500-Periodentones festgestellt werden konnte. Der Empfänger mit Verstärker war ebenfalls in einem geerdeten Blechkasten untergebracht, in dem sich nur auf einer dem Sender abgekehrten Seite eine Öffnung zur Bedienung der Abstimmung und der Rückkoppelung befand. Doch machte diese kleine Unvollkommenheit zum Zwecke der Vermeidung von Fehlern weitere Abschirmungen notwendig, worauf weiter unten eingegangen ist (V). Auf die beiden Muscheln des Telefons waren Trichter aufgekittet, die in Glasröhren ausliefen, welche als Hörleitung aus dem Blechkasten heraustraten. Dadurch war das Abhören ohne kapazitiven Einfluß durch den Beobachter möglich.

2. Die Meßbrücke.

Beim Aufbau der Meßbrücke wurde der prinzipiellen Forderung, möglichst kurze Zuleitungen zu benutzen, weitgehend Rechnung getragen. Die Hauptteile waren die Kapazitäten C_1, C_2, C_3, der variable Flüssigkeitswiderstand r_3 und der Elektrolytmeßkondensator (C_4, r_4). C_1, C_2, C_3 waren Zylinderluftkondensatoren, deren Bauart aus Fig. 6 ersichtlich ist. Ihre Kapazität betrug etwa 45 cm, und es war etwa $C_1 = C_2$.

Der dem Kondensator C_3 parallel geschaltete Elektrolytwiderstand r_3 bestand aus einem 3 cm langen Glasröhrchen von 2 mm Durchmesser, das auf beiden Seiten Erweiterungen mit eingeschmolzenen Platinstiftelektroden besaß. Die Röhre setzte sich zu beiden Seiten durch 0.2 mm-Kapillaren fort, so daß man verschieden konzentrierte Lösungen (Schwefelsäure) durch einen Gummiball hinein-

saugen und damit r_3 variieren konnte (s. Fig. 7). Die eine Elektrode von r_3 war direkt mit der äußeren Kondensatorseite von C_3 verlötet, von der anderen führte ein nur etwa 1 cm langer Draht zur Zuleitung der anderen Kondensatorseite, so daß die Selbstinduktion dieser Verzweigung wohl auf das geringste Maß beschränkt war. Die Kapazität von r_3 war so klein gegenüber den anderen Kondensatoren, daß ihre etwaige Änderungen durch die Variation der Elektrolytkonzentration keine Fehler bei der Brückeneinstellung verursachen

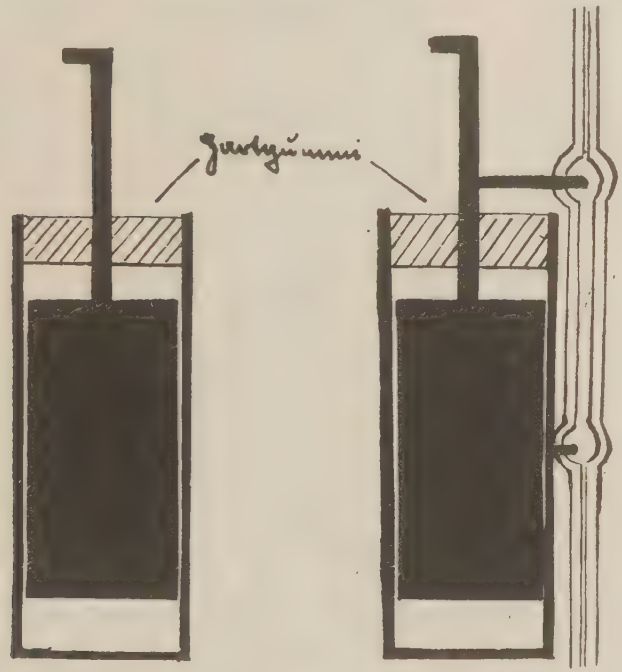

Fig. 6

Fig. 7

konnte. Man mußte jedoch vermeiden, die Flüssigkeit auch in die Kapillare oberhalb der oberen Elektrode zu saugen, da sonst je nach der Flüssigkeitskonzentration eine mehr oder weniger gute Ableitung der Hochfrequenz durch diese Flüssigkeitsfadenantenne stattfand und die Kapazitätseinstellung merklich beeinflußt wurde. An der anderen Elektrode konnte die Flüssigkeitszuleitung nicht schaden, da diese Seite durch eine unten beschriebene Anordnung auf Erdpotential gehalten war. Eine weitere Fehlerquelle am Flüssigkeitswiderstand, die Polarisationskapazität, die bei konzentrierten Lösungen selbst bei Hochfrequenz noch auftreten kann, ist durch gutes Platinieren der Platinstifte ausgeschlossen.

Der Elektrolytkondensator (Fig. 8), der zugleich als Meßkondensator diente, war ein Glasgefäß mit einer fest angeschmolzenen kreisrunden blanken Platinelektrode von 2,5 cm Durchmesser (Dicke 0,8 mm), der eine gleichgroße an einem Glasrohr angeschmolzene Platte gegenüberlag. Der Glasstab war an eine Mikrometereinrichtung angekittet, so daß die Platte um meßbare Beträge bewegt werden konnte. Die Ausführung der Mikrometerschraube war

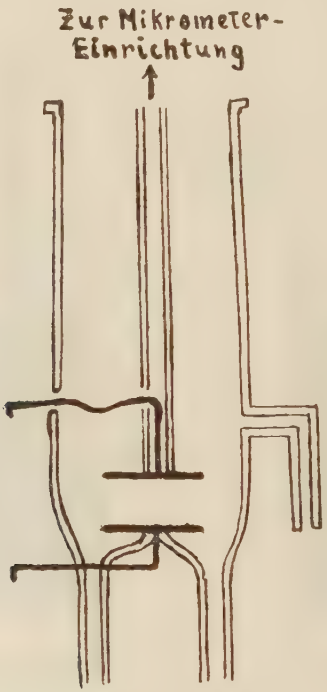

Fig. 8.

derart, daß bei der Parallelverschiebung keine Drehung des Glasstabes mit Platte erfolgte, und eine Federeinrichtung diente dazu, einen toten Gang zu vermeiden. Dadurch war eine reproduzierbare Einstellung auf 0,0025 mm gesichert; dazu trug auch die feste Montierung der beiden Teile des Elektrolytkondensators in einem passend gebauten stabilen Holzgestell bei. Einem Trommelteil der Mikrometerschraube entsprach eine Verschiebung von 0,01 mm, und die Zehntel davon konnten noch geschätzt werden. Der mit Wasser gefüllte Kondensator (C_4, r_4) hatte bei einem Plattenabstand von etwa 1,3 cm (Trommelstellung etwa

610) dieselbe Kapazität wie C_3. (Sie war wegen des großen Plattenabstandes erheblich größer, als der einfachen Formel $C = \frac{\varepsilon F}{4\pi d}$ ohne Randkorrektion entspricht.) Die Zuleitungen zu den Platten waren auch hier so kurz wie möglich bemessen. Zum Einfüllen der Lösungen dienten zwei Rohransätze am Boden des Gefässes, und ein Überlauf sicherte eine konstante Füllhöhe. Der Elektrolytkondensator war von einem geerdeten Messingmantel umgeben, der nur Öffnungen für die beiden Zuleitungen, die Füllrohre, den Überlauf und den zur Mikrometereinrichtung führenden Glasstab besaß, so daß eine gute Abschirmung gegen die übrigen Brückenteile bestand.

Bei den Kondensatoren C_1, C_2, C_3 war eine gute Abschirmung bereits durch ihre Bauart gegeben (s. Fig. 6). Denn die äußere Hohlzylinderfläche, die die andere Fläche fast vollkommen umschloß, war bei allen Kondensatoren mit dem Indikatorzweig der Brücke verbunden; und dieser befand sich durch eine Erdungsschaltung auf Erdpotential. Den Kondensatoren C_1 und C_2 lagen nämlich zwei Kondensatoren C_1' und C_2' parallel (s. Fig. 5), von denen je eine Platte geerdet war. Bei abgeglichener Brücke wurde der Indikatorzweig so umgeschaltet, daß Brückengleichgewicht zwischen C_1, C_2, C_1', C_2' durch Verändern von C_2' hergestellt werden konnte; danach war der Indikatorzweig indirekt geerdet. Beim Elektrolytkondensator war die im Glasgefäß fest angeschmolzene Platte mit dem Indikatorzweig verbunden und daher auf Erdpotential, während die bewegliche zum Senderzweig hin lag; beim Widerstand r_3 befand sich die Flüssigkeitszuführung auf der indirekt geerdeten Indikatorseite, woraus sich die Unschädlichkeit dieses Flüssigkeitsfadens auf die Kapazitätseinstellung erklärt. C_3 war zusammen mit r_3 in einem kleinen geerdeten Blechkasten eingebaut und damit der Gesamtkreis 3 der Brücke abgeschirmt. Die äußeren Zylinderflächen von C_1 und C_2 wurden ohne Drahtverbindung zusammengelötet, und von dieser gemeinsamen Kondensatorfläche führte eine einzige Drahtverbindung zum Indikatorzweig. Überdies waren C_1 und C_2 noch gemeinsam in einer geerdeten Blechhülle untergebracht.

Ein angenähertes Bild der eigentlichen Brückenanordnung, aus der die Abschirmungsmaßnahmen zu ersehen sind, gibt Fig. 9, in welcher der Elektrolytkondensator nur schematisch eingezeichnet ist.

An den Kontakten i und s, die aus Quecksilbernäpfchen bestanden, setzten der Indikatorzweig (i) bzw. der an den Sender gekoppelte Brückenzweig (s) an. Diese bestanden aus Bifilardrähten, die durch geerdete Metallrohre in den Empfänger- bzw. Senderkasten führten, und den angeschlossenen Spulen, die die Koppelung zum Sender bzw. Empfänger besorgten. Es wurden je nach der Frequenz der Schwingung verschiedene Spulen benutzt, und außerdem konnte die gesamte Brückenordnung durch einen Drehkondensator C″ (max. 250 cm) paral-

lel zur Senderkoppelungsspule mit dem Sender in Resonanz gebracht werden. (Über die Bedeutung dieser Einrichtung zur Untersuchung meßtechnischer Fehler siehe unter V.)

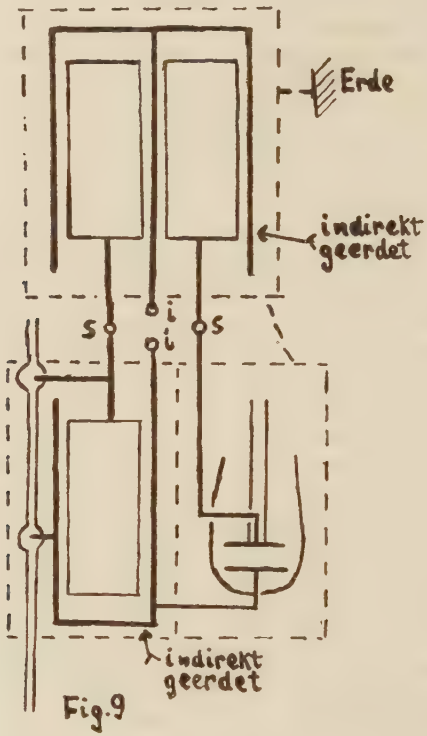

Fig. 9

IV. Die Ausführung der Messungen.

Da die Kondensatoren C_1, C_2, C_3 konstant waren, mußte zum Ausgleich der Brücke die Kapazität C_4 immer denselben Betrag haben. Eine Änderung der DK der eingefüllten Flüssigkeit machte also eine Änderung des Plattenabstandes von C_4 notwendig. Da die Kapazität C_4 nicht nach der einfachen Formel aus dem Plattenabstand berechnet werden konnte, mußte zunächst eine Eichung vorgenommen werden. Dazu benutzte man Wasser-Aceton-Mischungen, die gegenüber Wasser eine dem Prozentgehalt an Aceton proportionale DK-Erniedrigung zeigen, die Drude (23) gemessen hat. Da bei den Elektrolytlösungen nur kleine DK-Änderungen in Betracht kommen, war die DK-Änderung der Änderung des Plattenabstandes proportional. Die Eichkurve in Fig. 10, die die Einstellung für Wasser und zwei Mi-

schungen mit 2 und 4 % Aceton (DK-Änderungen — 1,37 bzw. — 2,75 %) enthält, ergibt, daß einer DK-Änderung von 1 % eine Plattenverschiebung um 14,5 Teilstriche an der Mikrometerschraube entspricht (1 Teilstrich = 0,01 mm).

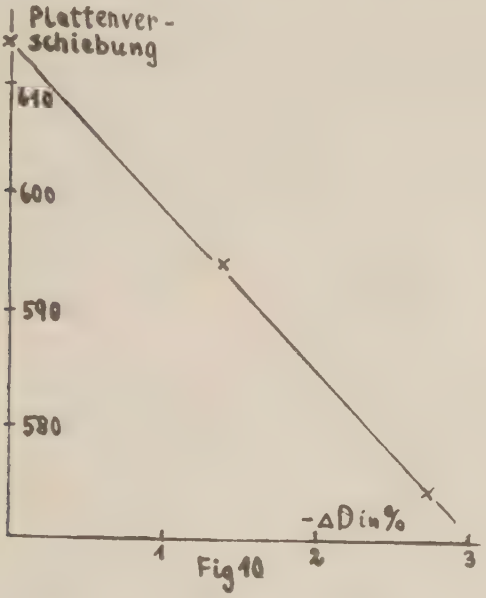

Fig 10

Bei den Messungen wurde nun der Widerstand r_3 durch Verändern der Konzentration der Widerstandslösung so lange variiert, bis man durch die Plattenverschiebung an einer Stelle ein absolutes Verschwinden des Tones im Empfänger erhielt. Dieses Verfahren wurde dadurch weniger mühsam, daß man für jede untersuchte Elektrolytkonzentration eine ungefähr passende Widerstandslösung bereitstellen konnte, da die Leitfähigkeiten verschiedener Salzlösungen gleicher Äquivalentkonzentration nur wenig differieren. Außerdem konnte man, wenn noch kein Verschwinden des Tones erreicht war, aus der Lage des Tonminimums schließen, ob r_3 zu groß oder zu klein war. Hatte r_3 nahezu den richtigen Wert, so wurde eine langsame kontinuierliche Änderung dadurch hervorgerufen, daß der Elektrolytwiderstand durch Nähern einer winzigen Gasflamme an die Flüssigkeitszuführung außerhalb der Blechabschirmung ganz wenig erwärmt wurde. Die Mikrometerschraube wurde mittels einer Übertragung aus etwa 1 m Entfernung bedient, damit keine kapazitive Einwirkung durch den Experimentator eintrat. Die Einstellung auf das Verschwinden des Tones im Empfänger war so scharf, daß sie auf 1/4-Teilstrich genau war, das sind 0,17 Promille der DK des Wassers.

Die Messungen wurden in einem Raum ausgeführt, dessen Temperatur zwischen 18,0° und 18,5° gehalten wurde; die Elektrolytlösungen brachte man auf eine Temperatur in diesem Intervall, und nach erfolgter Einstellung und Ablesung wurde die Lösung in ein kleines wärmeisoliertes Gefäß abgelassen und dort ihre Temperatur gemessen mit einem Zehntel-Grad-Thermometer, bei dem die Hundertstel noch geschätzt werden konnten. Gefäß und Thermometer befanden sich stets auf einer Temperatur zwischen 18,0° und 18,5°, so daß trotz der verhältnismäßig kleinen Flüssigkeitsmenge die Temperaturbestimmung auf $^1/_{20}$ Grad genau gewesen sei dürfte. Mittels des bekannten Temperaturkoeffizienten der DK des Wassers wurde dann die Einstellung auf 18,0° reduziert. Zur Kontrolle wurde die Einstellung für Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur in der Kurve von Fig. 11 aufgenommen.

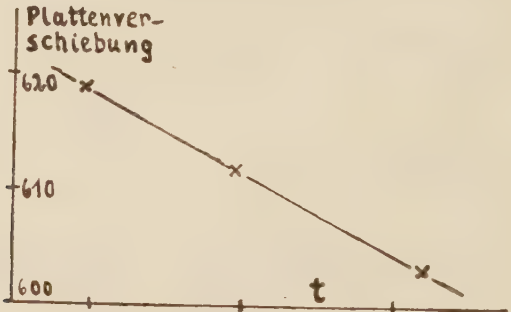

Fig 11

Man erhielt einen Temperaturkoeffizienten von — 7 Teilstrichen pro Grad, das sind nach der Eichkurve — 0,48 %. Die Übereinstimmung mit dem bekannten Wert von — 0,46 % ist in Anbetracht der geringen Temperaturkorrektionen genügend. Als Beispiel für die Auswertung der Messungen sei hier ein vollständiges Protokoll in folgender Tabelle angegeben.

$Ba_2Fe(CN)_6$ bei $\lambda = 300$ m.

Konzentration	Platten-einstellung	bei t =	Reduction auf 18°	DK-Erhöhung in ‰
H_2O	609,1	18,45°	612,2	0
0,0001 n	612,2	18,30°	614,3	1,4
0,0003 n	617,4	18,20°	618,8	4,5
0,001 n	626,4	18,05°	626,8	10,0
0,002 n	634,9	18,10°	635,6	16,1
0,003 n	640,9	18,25°	642,7	21,4
0,004 n	646,4	18,25°	648,1	24,7
0,005 n	651,9	18,13°	652,7	27,9

V. Fehlerquellen.

Trotz der prinzipiellen Einfachheit der Methode ist bei der Hochfrequenzbrücke die Gefahr sehr groß, daß durch die verschiedene Leitfähigkeit der Lösungen sich Fehler einschleichen, die eine falsche Konzentrationsabhängigkeit der DK vortäuschen. Es ist hier an meßtechnische Fehler gedacht im Unterschied zu den unter II besprochenen prinzipiellen. Bei der Verwendung von Hochfrequenz muß man darauf achten, daß nicht unerwünschte kapazitive und induktive Einflüsse verschiedener Teile der Anordnung aufeinander bestehen. In der eigentlichen Brücke ist bei der Abschirmung schon peinliche Sorgfalt angewandt worden. Die Anforderungen in dieser Hinsicht sind noch größer in bezug auf das gegenseitige Verhalten der Hauptteile Sender, Brücke und Empfänger. Hier konnten erst nach langen Mühen, durch Variation aller erdenklichen Größen und Bedingungen die Schwierigkeiten und Fehler erkannt und überwunden werden.

Einen verhängnisvollen Einfluß übte jegliche direkte Einwirkung des Senders auf den Empfänger aus. Obwohl der Sender sich in einem gut verlöteten Blechkasten befand, trat doch eine geringe Ausstrahlung ein, die durch die Öffnung der Empfängerabschirmung, die zum Zwecke der Einstellung belassen wurde, den Empfänger beeinflußte. Während nun die von der direkten Strahlung herrührende Schwingung im Empfänger konstante Phasendifferenz gegenüber dem Sender besaß, hatte die über die Brücke kommende Hochfrequenz, wenn nicht gerade Resonanz zwischen Sender und Brücke bestand, verschiedene Phase je nach der Dämpfung in der Brücke, also je nach der Konzentration der Lösung. Dadurch, daß zwei Anteile mit variabler Phasenbeziehung zusammenwirkten, trat eine Verschiebung der Minimumeinstellung mit zunehmender Konzentration der untersuchten Lösungen ein. Diese Wirkung blieb auch nicht ganz aus, wenn man durch Einbau von Widerständen parallel der Kopplungsspule zum Sender der ganzen Brückenanordnung eine starke Dämpfung gab, gegen die die Leitfähigkeit der Lösungen nicht mehr viel ausmachte. Bemerkt und untersucht wurde der Fehlereinfluß dadurch, daß die DK-Messung der Lösungen gegen Wasser zunächst von der Abstimmung der Brücke auf den Sender abhing. Die Effekte auf verschiedenen Seiten der Resonanzlage waren entgegengesetzt: auf der einen ein starker Abfall, auf der anderen ein starker Anstieg der DK mit der Konzentration, bei Resonanz ein kleiner Effekt. Die Ergebnisse waren also wegen der direkten Strahlung von der Phasenbeziehung zwischen Sender und Brücke abhängig. Bei Resonanz, wo die Phasendifferenz konstant war und außerdem die Amplitude der über die Brücke kommenden Hochfrequenz groß gegen die der direkten Strahlung, gab es einen Effekt, der in der Größenordnung dem später bei einwandfreien Verhältnissen gemes-

senen entsprach. Der Fehlereinfluß wurde ganz behoben, indem der Empfänger noch besser abgeschirmt wurde. Das Audion und die Kopplungsspulen wurden noch eigens in geerdete Blechkästen eingeschlossen, und im Empfängerkasten wurden noch weitere abschirmende Wände eingebaut. Nach diesen Maßnahmen waren die Meßergebnisse von der Abstimmung der Brücke auf den Sender unabhängig.

Erwähnt sei noch, daß außer der Strahlung auch kapazitive Einwirkung des Senders auf den Empfänger über die Abschirmung eintreten konnte. Je eine Wand des Sender- und Empfängerkastens standen sich in 10 cm Entfernung gegenüber. Wenn die Erdung nicht direkt an diese Wände, sondern an abgelegene Wände der Kästen gelegt wurde, so hatten die sich gegenüberstehenden Wände wegen der unvollkommenen Leitung des Eisens schon geringe Potentialdifferenzen, so daß sie als Kondensator wirkten. Es war also bei der Erdung größte Sorgfalt anzuwenden. Man stellte den direkten Einfluß auf den Empfänger mit Sicherheit dadurch fest, daß man den Indikatorzweig der Brücke abschaltete und den Empfänger auf den Sender abstimmte. Es gelang, bei Wellenlängen $\lambda \geqq 60$ m jeden Einfluß auszuschalten, so daß kein Ton im Empfänger zu hören war. Bei $\lambda = 30$ m hörte man einen Ton bei abgeschaltetem Indikatorzweig; es war ein Einfluß vorhanden, der die Meßergebnisse bei höheren Konzentrationen der Lösungen schon systematisch änderte. Hier hätte man nur durch noch radikalere Abschirmungsmaßnahmen zum Ziel kommen können. Doch ließen sich bei kleineren Konzentrationen noch sichere Messungen vornehmen.

Vorsicht war weiterhin bei den Kopplungen Sender—Brücke und Brücke—Empfänger geboten, besonders deshalb, weil die Brücke bei den verschiedenen Konzentrationen der Lösungen verschieden stark gedämpft war. Man brauchte nur lose Kopplungen anzuwenden, da die Leistung des Senders und die Verstärkung im Empfänger genügend groß waren. Versuche überzeugten davon, daß die Meßergebnisse sich mit der Kopplung nicht änderten. Zwischen die Kopplungsspulen wurden geerdete Blechnetze gesetzt, so daß nur induktive und keine kapazitive Einwirkung der Spulen aufeinander bestand.

Die Untersuchungen zeigen also, daß der Erfolg der Methode von der Beseitigung meßtechnischer Fehler abhängt, und es ist anzunehmen, daß die widersprechenden Ergebnisse der bisherigen Arbeiten mit der Brückenmethode (4) (5) vor allem auf Mängel in dieser Hinsicht zurückzuführen sind.

VI. Genauigkeitsbetrachtung.

Die Genauigkeit der Kapazitätseinstellung am Flüssigkeitskondensator betrug 0.17 Promille (siehe unter III). Durch die Tempe-

raturkorrektion wurde diese Genauigkeit, da der Temperaturkoeffizient etwa 0.5 % beträgt und die Messung der Temperatur auf $^1/_{20}$ ° genau war, auf etwa 0.3 Promille herabgesetzt. Durch Häufung der Messungen und Mittlung hätte der Fehler noch herabgesetzt werden können; doch wurde wegen der langen Zeitdauer des Widerstandsausgleichs durch r_3 davon Abstand genommen.

Die prinzipiellen Fehler, die durch die Selbstinduktion hineinkommen, liegen für Konzentrationen unter 0.001 n noch unterhalb der oben angegebenen Fehlergrenze. Bei höheren Konzentrationen überschreiten sie diese, so daß man nach den Betrachtungen unter II für die Meßpunkte 0.001 n; 0.002 n; 0.003 n; 0.004 n und 0.005 n als Fehler 0.5; 0.7; 1.0; 1.5 und 2 Promille ansetzen kann. Die Messungen machen wahrscheinlich, daß z. T. diese Grenzen zu hoch gesetzt sind.

Die meßtechnischen Fehler (V) sind für Wellenlängen $\lambda \geqq 60$ m wohl vollkommen beseitigt. Der Fehlereinfluß bei $\lambda = 30$ m war im Sinne einer Erhöhung der DK von Lösung gegen Wasser. Da der Frequenzeffekt nach der Debye-Falkenhagenschen Theorie in einer Verkleinerung des DK-Anstiegs bei höheren Frequenzen besteht, konnte durch den Fehlereinfluß bei $\lambda = 30$ m kein Effekt vorgetäuscht, sondern ein vorhandener Effekt nur verkleinert werden. Aus diesem Grunde brachten die Messungen bei $\lambda = 30$ m besonders bei kleinen Konzentrationen noch brauchbare Ergebnisse (siehe unter VII).

VII. Meßergebnisse und Vergleich mit der Debye-Falkenhagenschen Theorie.

Bei der Mitteilung der Meßergebnisse sei sogleich auf die Debye-Falkenhagensche Theorie starker Elektrolyte Bezug genommen. Im Gegensatz zu der klassischen Elektrolyttheorie, die eine gleichmäßige Verteilung der entgegengesetzt geladenen Ionen in der Lösung annahm, gelangt diese unter Berücksichtigung der gegenseitigen elektrostatischen Kräfte der Ionen zu einer charakteristischen Struktur der Elektrolytlösung: Um ein jedes Ion lagern sich vorzugsweise Ionen entgegengesetzter Ladung, man sagt, es bildet sich eine entgegengesetzt geladene „Ionenwolke", und die Eigenschaften derselben, ihre „Dicke" und ihre „Relaxationszeit", d. i. etwa die Zeit, die sie zu ihrer Bildung braucht, bestimmen das Verhalten der Elektrolytlösung bezüglich der Leitfähigkeit und der DK und deren Dispersion. Man kann bereits qualitativ einsehen, daß diese Struktur der Lösung bei Anlegen eines elektrischen Feldes eine zusätzliche dielektrische Polarisation (von der dann bestehenden „Asymmetrie" der Ionenwolke herrührend) und damit eine Erhöhung der DK gegenüber dem reinen Lösungsmittel veranlaßt. Die Rechnungen der Theorie er-

geben im stationären Fall ($\lambda = \infty$) für die Erhöhung ΔD in Abhängigkeit von der Äquivalentkonzentration c

$$* \quad \Delta D = \frac{1{,}97 \cdot 10^6 \cdot |z_1 \cdot z_2| \cdot \sqrt{|z_1| + |z_2|} \cdot \sqrt{q}}{T \cdot \sqrt{T \cdot D_0} \cdot 2\left(1 + \frac{1}{\sqrt{q}}\right)^2} \cdot \sqrt{c}\,, \quad [3]$$

wobei $q = \frac{|z_1 \cdot z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{l_1 + l_2}{|z_1| l_2 + |z_2| l_1}$,

z_i, l_i die Wertigkeiten bzw. Beweglichkeiten der beiden Ionensorten, T die absolute Temperatur, D_0 die DK des reinen Lösungsmittels sind. Charakteristisch ist, daß der Effekt proportional der Wurzel aus der Konzentration sein soll; der Proportionalitätsfaktor ist stark von den Wertigkeiten abhängig, während die Verschiedenheit der Beweglichkeiten durch die Größe q nur wenig Einfluß hat. So ergibt sich bei $t = 18°$ C:

$\Delta D = 4.66 \sqrt{c}$ in % für alle 1—1 wertigen Salze
$\Delta D = 10.87 \sqrt{c}$ in % für Na_2SO_4
$\Delta D = 9{,}67 \sqrt{c}$ in % für $Ca(NO_3)_2$
$\Delta D = 26.35 \sqrt{c}$ in % für alle 2—2 wertigen Salze
$\Delta D = 60.8 \sqrt{c}$ in % für $Ba_2Fe(CN)_6$

Im nichtstationären Fall soll eine Verkleinerung dieser DK-Effekte stattfinden; denn wenn die Schwingungsdauer in die Größenordnung der Relaxationszeiten kommt, kann die Polarisation (Asymmetrie) der Ionenwolke sich nicht mehr voll ausbilden. Es muß dann zu Formel * noch ein Faktor

$$f(\omega \cdot \Theta, q) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \omega^2\Theta^2} - 1}\left(1 - \frac{1}{q}\right) - \omega\Theta\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \omega^2\Theta^2} + 1} - \frac{1}{\sqrt{q}}\right)$$

hinzutreten, damit die Frequenzabhängigkeit dargestellt wird. (ω = Kreisfrequenz, $\Theta = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-11} D_0}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{c}$ = Relaxationszeit, die der Konzentration umgekehrt proportional ist, Λ_∞ = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung). $f(\omega\Theta, q)$ kann für alle möglichen Werte $\omega\Theta$ und q einer Interpolationstabelle entnommen werden, die Debye und Falkenhagen aufgestellt haben[4]). Die experimentellen Untersuchungen haben also einerseits durch Messung an verschiedenen typischen Salzlösungen Formel * zu prüfen, d. h. die Abhängigkeit von der Wertigkeit der Ionen und den Anstieg mit $\sqrt{c}$, andererseits den für die Theorie charakteristischen Frequenzeffekt.

[3]) Siehe Falkenhagen (1), S. 214.
[4]) Siehe Falkenhagen (1), S. 213.

1—1 wertiges Salz: NaCl.

Die Meßergebnisse an NaCl sind in der folgenden Tabelle für die Wellenlängen 300, 100, 60 und 30 m angegeben, dazu zum Vergleich die Werte, die die Theorie ergibt. In der dazugehörigen graphischen Darstellung (Fig. 12) sind die DK-Erhöhungen in Abhängigkeit von $\sqrt{c}$ eingetragen; die gestrichelten Geraden entsprechen der Theorie für den stationären Fall, darunter liegen die theoretischen Kurven für die verschiedenen Wellenlängen.

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser								
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m		$\lambda = 100$ m		$\lambda = 60$ m		$\lambda = 30$ m	
	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0.0	0,0
0,0003 n	0,8	0,8	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
0,001 n	1,5	1,5	1,4	1,2	1,1	0,7	0,8	0,3	0,5
0,002 n	2,2	2,4	2,1	1,9	2,0	1,9	1,7	0,9	1,2
0,003 n	2,6	3,5	2,5	2,7	2,4	2,5	2,3	3,2	1,8

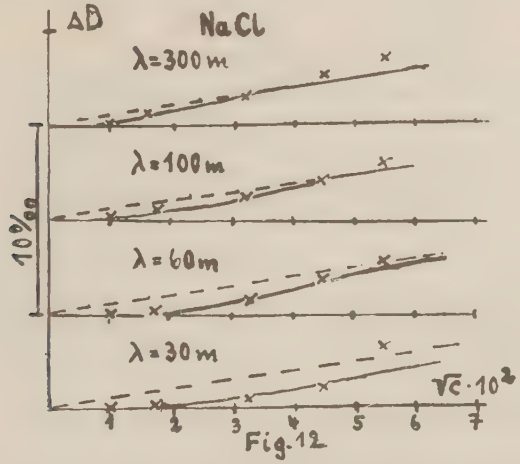

Fig. 12

Die Abweichungen von den theoretischen Werten liegen innerhalb der unter VI angegebenen Fehlergrenzen. Bei $\lambda = 30$ m zeigt nur der Punkt 0.003 n eine Erhöhung über die Fehlergrenze hinaus, die auf die unter V besprochenen meßtechnischen Fehler zurückzuführen ist. Bei den kleineren Konzentrationen ist diese systematische Erhöhung, die ebenso an den anderen Lösungen bei 0.003 n und $\lambda = 30$ m auftritt (siehe unten), noch nicht merklich. Da der Fehlereinfluß dem Frequenzeffekt entgegenwirkt, kann man ohne Besorgnis die Messungen bei $\lambda = 30$ m bis zu Konzentrationen von 0.002 n zur Untersuchung der

Frequenzabhängigkeit heranziehen. Die Änderungen mit der Frequenz, die bei den kleinen DK-Effekten des NaCl sehr klein sind, liegen gerade noch außerhalb der Fehlergrenze und entsprechen der Theorie.

1—2 wertiges Salz: Na_2SO_4.

Bei diesem wurde der DK-Effekt nur bei $\lambda = 300$ m untersucht, um die Änderung des DK-Anstiegs mit der Wertigkeit der Ionen zu prüfen.

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser		
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m	
	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	1,1	0,6	0,4
0,0003 n	1,9	1,0	1,4
0,001 n	3,4	2,8	3,3
0,002 n	4,8	4,6	4,8
0,003 n	5,9	6,3	5,9
0,004 n	6,9	7,7	6,9
0,005 n	7,7	8,4	7,7

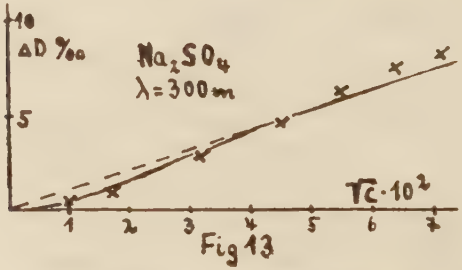

Fig 13

Es tritt der zu erwartende stärkere Anstieg auf, und die Abweichungen von den theoretischen Werten liegen an der Grenze der Meßgenauigkeit.

Einen Effekt der gleichen Größenordnung gibt ein

2—1 wertiges Salz: $Ca(NO_3)_2$.

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser		
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m	
	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	1,0	0,6	0,4
0,0003 n	1,7	1,5	1,2
0,001 n	3,1	2,7	2,9
0,002 n	4,3	4,4	4,3
0,003 n	5,3	5,6	5,3
0,004 n	6,1	6,9	6,1

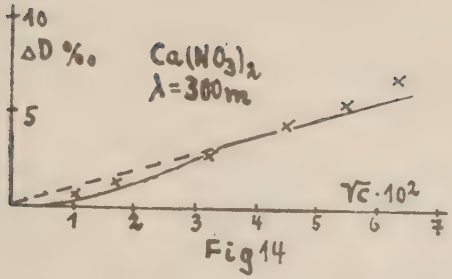

Fig 14

Unter Berücksichtigung der Meßfehler ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie quantitativ.

2—2 wertiges Salz.

Als Vertreter dieses Typus wurden Lösungen von $MgSO_4$, $CaSO_4$ und $CdSO_4$ untersucht, bei den beiden ersteren auch die Frequenzen variiert. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Kurven dargestellt.

$MgSO_4$

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser								
	$\lambda=\infty$	$\lambda = 300$ m		$\lambda = 100$ m		$\lambda = 60$ m		$\lambda = 30$ m	
	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	2,6	1,1	0,9	0,5	0,3	0,0	0,1	0,0	0,1
0,0003 n	4,3	3,5	3,2	1,3	1,5	0,9	0,9	0,3	0,4
0,001 n	8,3	7,4	8,0	5,7	6,3	4,9	4,9	3,2	2,9
0,002 n	11,8	11,1	11,7	9,1	10,8	8,3	9,6	7,5	6,9
0,003 n	14,4	13,5	14,3	12,0	13,9	10,6	13,0	13,0	10,6
0,004 n	16,6	15,7	16,6	13,8	16,3	13,0	15,6		
0,005 n	18,6	17,6	18,6	15,9	18,3	15,8	17,9		

$CaSO_4$

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser						
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m		$\lambda = 60$ m		$\lambda = 30$ m	
	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	2,6	0,9	0,9	0,0	0,2	0,0	0,1
0,0003 n	4,3	3,3	3,2	1,2	1,0	0,4	0,5
0,001 n	8,3	7,4	8,0	5,0	5,0	2,6	2,9
0,002 n	11,8	10,6	11,7	8,8	9,7	7,0	7,1
0,003 n	14,4	12,9	14,3	11,1	13,0	12,8	10,6
0,004 n	16,6	15,3	16,6	13,4	15,5		
0,005 n	18,6	17,5	18,6	15,5	18,0		

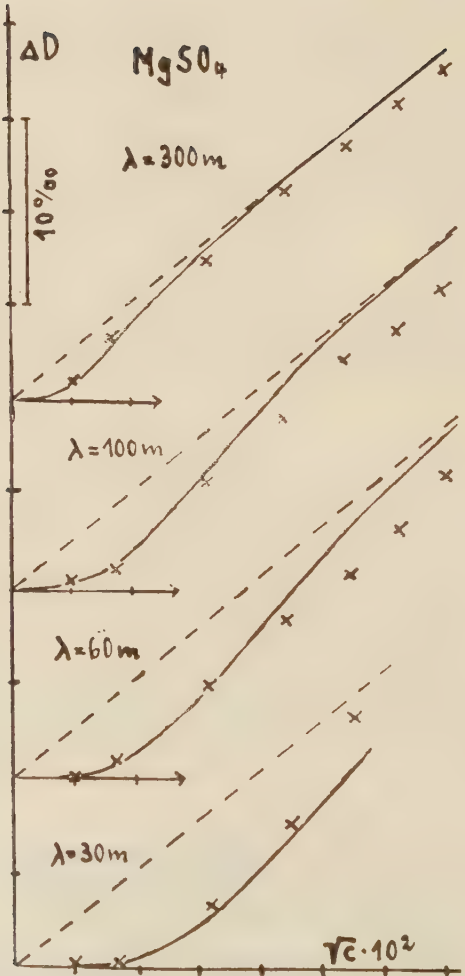

Fig 15

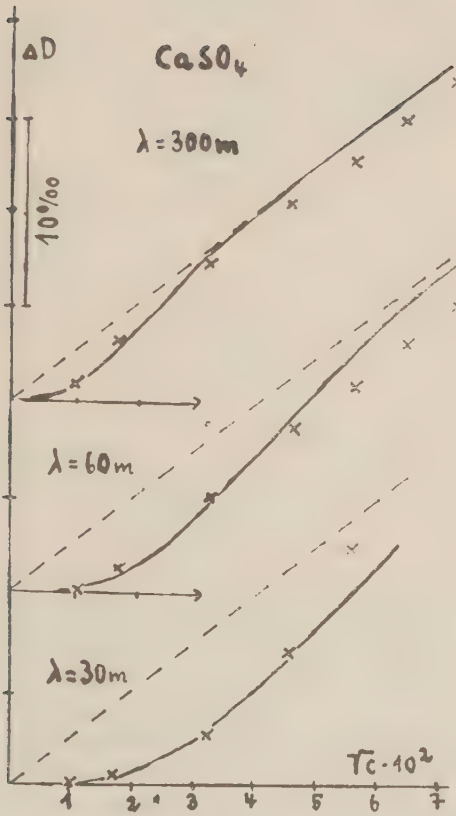

Fig 16

$CdSO_4$

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser		
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m	
	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	2,6	1,1	0,9
0,0003 n	4,3	3,0	3,2
0,001 n	8,3	7,3	8,0
0,002 n	11,8	10,6	11,7
0,003 n	14,4	13,5	14,3
0,004 n	16,6	15,7	16,6
0,005 n	18,6	17,6	18,6

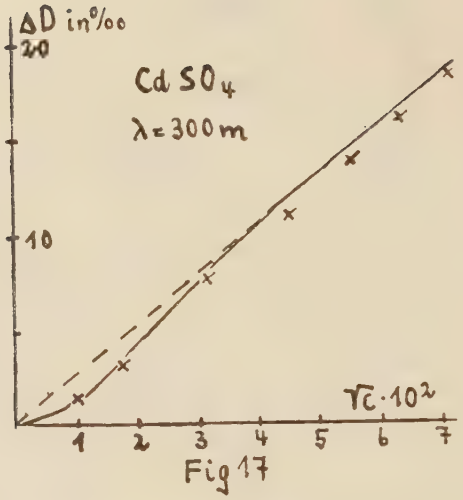

Fig 17

Zunächst sei festgestellt, daß die Ergebnisse für die drei verschiedenen Salze innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Das entspricht der Theorie; denn nach dieser sollen bei symmetrischen Elektrolyten ($q = 0.5$) gleicher Wertigkeit keine individuellen Unterschiede im stationären Fall ($\lambda = \infty$) eintreten; nur beim Frequenzeffekt können sich wegen der möglichen Verschiedenheit der Relaxationszeiten ganz geringe Unterschiede zeigen, die aber innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Da bei den untersuchten 2—2 wertigen Salzen der DK-Effekt schon ziemlich groß ist gegenüber den Meßfehlern, wird noch besser als bei NaCl, Na_2SO_4 und $Ca(NO_3)_2$ deutlich, daß der Anstieg bei langer Welle ($\lambda = 300$ m) gemäß der Theorie genau proportional $\sqrt{c}$ geht, wenn man von dem geringen bei kleinem c noch vorhandenem Frequenzeffekt absieht. Die Abweichungen von den theoretischen Werten bleiben bei $\lambda = 300$ m an der Fehlergrenze; bei kürzeren Wellen dagegen sind die gemessenen DK-Effekte für Konzentrationen über 0.002 n etwas kleiner — die Frequenzeffekte also größer — als die theoretischen Werte (abgesehen von dem mit einem Fehler behafteten Meßpunkt $c = 0.003$ n, $\lambda = 30$ m).

2—4 wertiges Salz: $Ba_2Fe(CN)_6$.

Als Vertreter eines höher wertigen Salzes wurde $Ba_2Fe(CN)_6$ untersucht. Leider stellte sich während der Messungen heraus, daß dieses Salz in Lösung nicht sehr beständig ist. Die anfangs farblose Lösung nimmt bald eine gelbliche Farbe an, die auf Hydrolyse, Bildung von Eisenhydroxyd und niederen Eisenoxyden unter dem Ein-

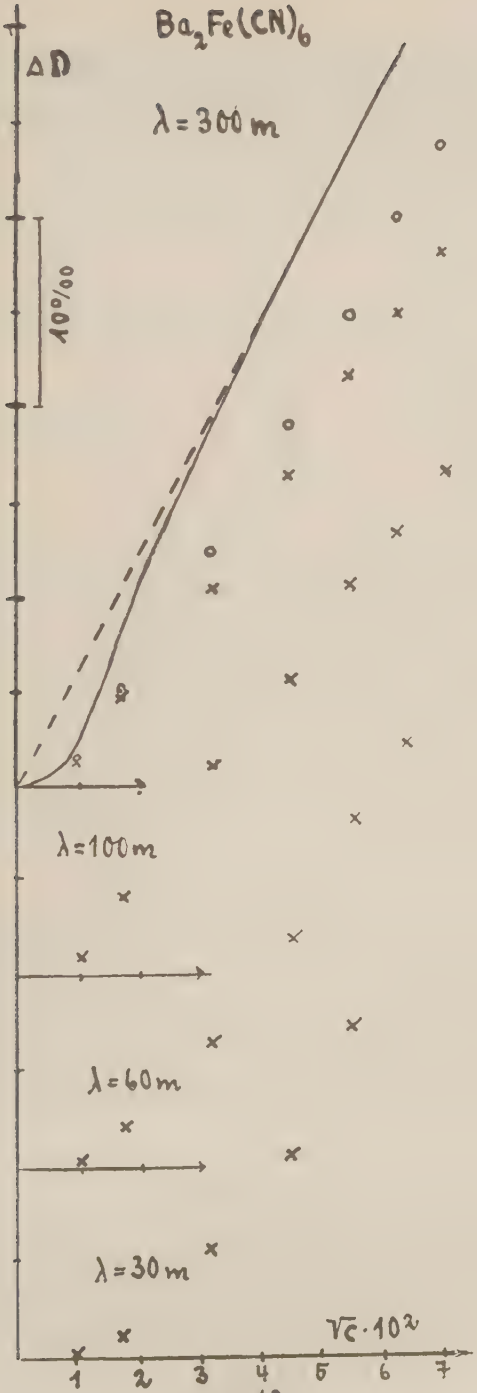

Fig. 18

fluß von Licht und Luft zurückzuführen ist. Der DK- Effekt bei einer Lösung, die längere Zeit gestanden hatte (+ in Fig. 18, dazugehörige Tabelle unter IV), war deutlich kleiner als derjenige, der bei einer ziemlich frischen Lösung gefunden wurde (o in Fig. 18, siehe folgende Tabelle). Doch liegen auch diese Werte noch unter den theoretischen.

Konzentration	DK-Erhöhung in Promille gegen Wasser		
	$\lambda = \infty$	$\lambda = 300$ m	
	theor.	beob.	theor.
0,0001 n	6,1	1,5	2,5
0,0003 n	10,5	5,0	8,3
0,001 n	19,2	12,2	18,7
0,002 n	27,2	18,9	27,0
0,003 n	33,2	24,6	33,1
0,004 n	38,4	29,7	38,4
0,005 n	42,8	33,6	42,8

Ob die Abweichungen allein den angegebenen Vorgängen in der Lösung zuzuschreiben sind oder ob, was nicht auszuschließen ist, bei den höherwertigen Ionen schon Abweichungen von der Theorie auftreten, läßt sich nicht entscheiden. Jedenfalls ist die DK-Erhöhung bei $Ba_2Fe(CN)_6$ noch erheblich größer als bei den 2—2 wertigen Salzen, so daß der Effekt qualitativ noch gut der Theorie entspricht. Fig. 18 enthält auch die Messungen bei 100, 60 und 30 m. Der Frequenzeffekt ist deutlich vorhanden. Man muß aber annehmen, daß bei den höheren Konzentrationen ein Teil des Absinkens des DK-Anstiegs durch die fortschreitende Veränderung der Lösung bewirkt ist, da die Messungen zeitlich hintereinander in der Reihenfolge 100, 60, 30 m ausgeführt wurden.

Frequenzeffekt bei $MgSO_4$.

In der Figur 19 sind für $MgSO_4$ die DK-Erhöhungen bei den Konzentrationen 0.0001 n, 0.0003 n, 0.001 n, 0.002 n und 0.003 n in Abhängigkeit von der Frequenz eingetragen. Die Kurven sind auf Grund der Theorie berechnet, und die Kreuze stellen die gemessenen Werte dar. Die Übereinstimmung ist für Konzentrationen bis zu 0.001 n unter Berücksichtigung der Fehlergrenze quantitativ, bei den höheren Konzentrationen treten, wie bereits erwähnt, Abweichungen auf.

VIII. Diskussion.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit bestätigen im allgemeinen die Debye-Falkenhagensche Theorie starker Elektrolyte in einem weiten Frequenzgebiet. Abweichungen treten nur für höhere Konzentrationen auf ($c > 0.002$ n), indem die DK-Effekte bei $\lambda \leq 100$ m systematisch unter den theoretischen Werten liegen (bei $\lambda = 300$ m ist da-

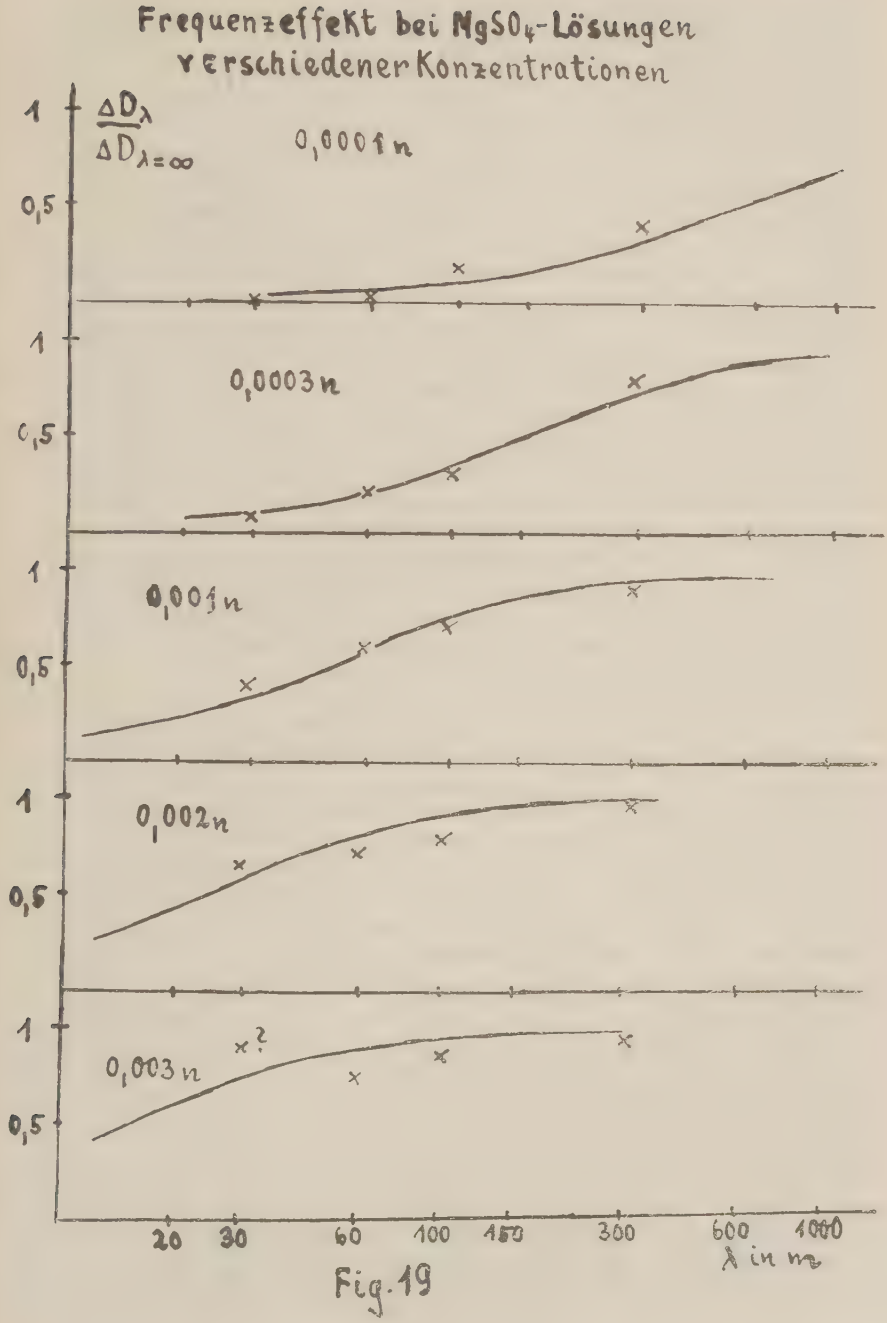
Frequenzeffekt bei $MgSO_4$-Lösungen
verschiedener Konzentrationen
$\frac{\Delta D_\lambda}{\Delta D_{\lambda=\infty}}$
0,0001 n
0,0003 n
0,001 n
0,002 n
0,003 n
1
0,5
20
30
60
100
150
300
600
1000
λ in m

Fig. 19

gegen keine merkliche Abweichung vorhanden). Abweichungen derselben Art zeigen bereits die Relativmessungen von M. Wien (12) und Wenk (13) bei noch kürzeren Wellen. Zur Erklärung hat Wien einerseits an die Möglichkeit gedacht, daß die Voraussetzung der Theorie starker Elektrolyte wegen Assoziation der Ionen bei höherer Konzentration nicht mehr besteht und daß vielleicht auch ein Sättigungseffekt gemäß den früheren theoretischen Anschauungen eintritt; andererseits hat er die Berechnung des Frequenzeffektes durch Einführung der „Endrelaxationszeit" modifiziert und dadurch bessere Übereinstimmung bei höheren Konzentrationen erhalten. Die vorliegenden Messungen zeigen nun, daß die Abweichungen von der Theorie bei langen Wellen ($\lambda = 300$ m), also mit dem Verschwinden des Frequenzeffektes zurückgehen. Das beweist wohl, daß der Weg, den Abweichungen durch eine modifizierte Berechnung des Frequenzeffektes zu entsprechen, der richtige ist, obwohl die Korrektion von Wien nicht ausreicht, um die Abweichungen der Messungen quantitativ zu erklären. Dagegen dürfte die Dissoziation bei den höheren Konzentrationen praktisch noch vollkommen sein, und ebenfalls ist der Sättigungseffekt der früheren Theorie auszuschließen. Die Auffassung, daß sich bei längeren Wellen dem Debye-Falkenhagen-Effekt ein Sättigungseffekt überlagert, erscheint damit widerlegt, und es ist nicht mehr möglich, die Ergebnisse der meisten älteren und einiger neuer Arbeiten, die einen DK-Abfall ergeben, mit den zuverlässigen neueren Messungen in Einklang zu bringen.

Bei den bisherigen Untersuchungen im Gebiet $\lambda > 60$ m, die abweichende und sich vollkommen widersprechende Resultate lieferten, wurden verschiedene Methoden angewandt: die Brückenmethode (Sack (4), Skancke und Schreiner (5)), eine Schwebungsmethode (Graffunder und Weber (17)), Resonanzmethoden (Lattey und Mitarbeiter (8, 9)) und Kraftwirkungsmethoden (Fürth (10), Orthmann (18), G. Fischer (19), Schaffeld (20)). Auf die Fehlermöglichkeiten bei der Brückenmethode ist bereits eingegangen; bei den Schwebungs- und Resonanzmethoden sind sie wohl in gleicher Weise vorhanden. Außerdem sei zur Beurteilung dieser Arbeiten auf die unter II besprochenen prinzipiellen Fehlermöglichkeiten hingewiesen, die durch die Selbstinduktionen der Verzweigungen und Zuleitungen gegeben sind. In einigen dieser Arbeiten ist beim Vergleich der DK-Effekte an verschiedenen Salzen ein ziemlich genauer Gang mit der Äquivalentleitfähigkeit vorhanden. Da ja jeder Fehlereinfluß stets von der Leitfähigkeit der Lösungen herrührt, kann man wohl bei einem solchen Gang mit der Leitfähigkeit den Ergebnissen gegenüber starke Bedenken haben. (Nach den Messungen der vorliegenden Arbeit dagegen haben Lösungen gleicher Leitfähigkeit z. T. Effekte ganz verschiedener Größenordnung.) Hinsichtlich der Kraftwirkungsmethode (Ellipsoidmethode) haben die neueren Untersuchungen (G. Fischer und Schaf-

feld) eine Anzahl von weiteren experimentellen Schwierigkeiten gezeigt, nachdem gegen die älteren Messungen schon starke Bedenken geäußert worden waren, und es ist wahrscheinlich, daß die Schwierigkeiten noch nicht überwunden sind.

Die vorliegenden Messungen schließen sich gut an die wohl zuverlässigen Relativmessungen an, die von Wien (12), Wenk (13), Henninger (15) und Stips (16) in dem Gebiet $\lambda < 40$ m ausgeführt sind. Es ist zu betonen, daß im Gegensatz zu jenen Untersuchungen diese Arbeit Absolutmessungen bringt. Dadurch werden die bisherigen Relativmessungen eigentlich erst gestützt. Insbesondere das als Bezugslösung benutzte NaCl zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Es ist bereits einleitend erwähnt, daß Jezewski und Kamecki (22) gerade hierbei abweichende Resultate bei ihren Absolutmessungen fanden, und zwar war der Anstieg der DK etwa doppelt so stark, wie es nach der Theorie sein soll. Die Messungen wurden nach einer Resonanzmethode ausgeführt und beruhten auf einer speziellen theoretisch abgeleiteten Eigenschaft der Resonanzkurve. Die Verfasser geben zu, daß ihre vereinfachten Annahmen vielleicht nicht ganz zulässig sind, und halten eine experimentelle Prüfung für notwendig; diese ist jedoch sehr schwierig. Man darf vielleicht annehmen, daß die Methode für die kleinen Effekte bei NaCl nicht exakt genug ist, während sie bei den Salzen mit größerem DK-Effekt die Größenordnung der DK-Änderungen nach der Theorie noch gut bestätigen kann. Es ist wohl wenig wahrscheinlich, daß bei den 1—1 wertigen Salzen solche bedeutende Abweichungen auftreten sollten und dagegen bei den übrigen Salzen, selbst solchen mit hohen Wertigkeiten der Ionen, recht gute Übereinstimmung herrscht. Es dürfte vielmehr jetzt durch die Absolutmessungen und durch die Erweiterung des untersuchten Frequenzbereiches die Debye-Falkenhagensche Theorie bezüglich des DK-Effekts wesentlich gesichert sein.

IX. Zusammenfassung.

Es wird zunächst gezeigt, daß genaue Bestimmungen der DK (Dielektrizitätskonstanten) von Elektrolytlösungen mittels einer Hochfrequenzbrücke bis zu Konzentrationen von 0.005 n prinzipiell möglich sind. Bei höheren Konzentrationen bedingen die Selbstinduktionen der Zuleitungen und Verzweigungen systematische Fehler. Darauf wird eine Anordnung beschrieben, mit der Messungen im Frequenzgebiet $\nu = 10^6 — 10^7$ mit einer Genauigkeit von 0.3—2 Promille je nach der Konzentration der Lösung ausgeführt wurden. Die Untersuchungen stellen „Absolutmessungen" dar im Gegensatz zu den „Relativmessungen", die allein bisher eine zuverlässige und hinreichende Prüfung der Debye-Falkenhagenschen Theorie ermöglichten.

Auf die meßtechnischen Fehlerquellen bei einer Hochfrequenzbrücke wird eingegangen; auf sie wird zur Erklärung der bisher widersprechenden Ergebnisse der Methode hingewiesen.

Die Messungen an Lösungen von NaCl, Na_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $CdSO_4$ und $Ba_2Fe(CN)_6$ ergeben DK-Erhöhungen gegenüber Wasser, die im wesentlichen die Debye-Falkenhagensche Theorie starker Elektrolyte bestätigen. Abweichungen treten nur bei höheren Konzentrationen auf; doch gehen diese bei längeren Wellen zurück. Sie erfordern also wahrscheinlich nur eine Modifikation der Berechnung des Frequenzeffektes und dürften nicht auf Assoziation oder einen Sättigungseffekt gemäß früheren theoretischen Überlegungen beruhen.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt im I. Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung von Herrn Dr. A. Deubner, dem ich für seine Anregungen und sein großes Interesse an der Arbeit herzlich danke. Den Direktoren des Instituts, den Herren Geheimrat Professor Nernst und Professor Wehnelt, bin ich für die Bereitstellung der Mittel und Apparate des Instituts zu Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

1. H. Falkenhagen: Elektrolyte. S. Hirzel, Leipzig 1932.
2. W. Nernst: Ztschr. f. phys. Chem. 14, S. 622, 1894.
   — Wied. Ann. 57, S. 208, 1896.
   — Wied. Ann. 60, S. 600, 1897.
3. A. Sommer: Diss., Berlin 1924.
4. H. Sack: Phys. Ztschr. 28, S. 199, 1927.
5. R. Skancke u. E. Schreiner: Phys. Ztschr. 28, S. 597, 1927.
6. O. Blüh: Ztschr. f. Phys. 25, S. 220, 1924.
   — Phys. Ztschr. 27, S. 226, 1926.
7. P. Walden u. H. Ulich: Ztschr. f. phys. Chemie, 110, S. 43, 1924.
   P. Walden u. O. Werner: Ztschr. f. phys. Chemie, 111, S. 465, 1924.
   P. Walden, H. Ulich u. O. Wernr: Ztschr. f. phys. Chemie, 115, S. 177, 1925.
   — Ztschr. f. phys. Chemie, 116, S. 261, 1925.
   P. Walden u. O. Werner: Ztschr. f. phys. Chemie, 119, S. 107, 1925.
   — Ztschr. f. phys. Chemie, 124, S. 405, 1926.
   — Ztschr. f. phys. Chemie, 129, S. 389, S. 405, S. 417, 1927.
8. R. Lattey: Phil. Mag. 41, S. 829, 1921.
9. R. Lattey u. Gatty: Phil. Mag. (7) 7, S. 985, 1929.
   R. Lattey, Gatty u. W. Davies: Phil. Mag. (7) 12, S. 1019, 1931.
   R. Lattey u. W. Davies: Phil. Mag. (7) 13, S. 444, 1932.
10. R. Fürth: Ztschr. f. Phys. 22, S. 98, 1924.
    — Phys. Ztschr. 25, S. 676, 1924.
    — Ztschr. f. Phys. 44, S. 256, 1927.
    — Phys. Ztschr. 32, S. 184, 1931.
11. A. Deubner: Ann. d. Phys. (5) 5, S. 305, 1930.
12. M. Wien: Phys. Ztschr. 31, S. 793, 1930.
    — Ann. d. Phys. 11, S. 429, 1931.
13. P. Wenk: Ann. d. Phys. (5) 17, S. 679, 1933.
14. O. Dobenecker: Ann. d. Phys. (5) 17, S. 699, 1933.
15. F. Henninger: Ann. d. Phys. (5) 20, S. 413, 1934.
16. H. Stips: Ztschr. f. Phys. 88, S. 197, 1934.
17. W. Graffunder u. R. Weber: Ztschr. f. Phys. 65, S. 723, 1930.
    — Ann. d. Phys. (5) 9, S. 887, 1931.
    R. Weber: Ztschr. f. Phys. 70, S. 711, 1931.
18. W. Orthmann: Ann. d. Phys. (5) 9, S. 537, 1931.
19. G. Fischer: Diss. Berlin 1934.
20. Schaffeld: Diss. Berlin 1935.
21. E. Plötze: Ann. d. Phys. (5) 18, S. 288, 1933.
22. M. Jezewski: Phys. Ztschr. 34, S. 88, 1933.
    M. Jezewski u. J. Kamecki: Phys. Ztschr. 34, S. 561, 1933.
23. P. Drude: Ztschr. f. phys. Chem. 23, S. 267, 1897.
24. H. Hellmann: Ann. d. Phys. (5) 19, S. 623, 1934.
25. M. Röver: Ann. d. Phys. (5) 21, S. 320, 1934.

Lebenslauf.

Am 3. Juli 1910 wurde ich, Erich Fischer, als Sohn des Kaufmanns Erich Fischer in Allenstein Ostpr. geboren. Ich besuchte von Ostern 1917 ab die Kopernikus-Oberrealschule mit Vorschule in meiner Heimatstadt und erhielt dort Ostern 1929 das Reifezeugnis. Vom Sommersemester 1929 ab studierte ich Mathematik, Physik und Chemie, und zwar die ersten drei Semester in Bonn, die beiden folgenden in München und die übrigen Semester in Berlin. Im Sommer 1932 begann ich die vorliegende Untersuchung im Physikalischen Institut der hiesigen Universität. Eine Zeitlang unterbrach ich dieselbe, um mich zum Philologischen Staatsexamen vorzubereiten, das ich im Sommersemester 1934 ablegte, und zwar in Physik und Mathematik als Hauptfächern und in Chemie als Nebenfach. Im Wintersemester 1934/35 habe ich die experimentellen Arbeiten zu meiner Dissertation abgeschlossen.